

WD 93/21174

THOMSON
★
DELPHION™

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)
[My Account](#) | [Products](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)

The Delphion Integrated View

Get Now: [PDF](#) | [More choices...](#)Tools: [Citation Link](#) | Add to Work File: [Create new Wor](#)View: [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) [Go to: Derwent](#)[Email](#)

🔍 Title: **US5525728: Process for the production of sclareolide**

🔍 Derwent Title: Sclareolide prepn. from sclareol or abienol - by catalytic oxidn. in aq. dispersion, then e.g. heat treatment and distn., useful as intermediate for perfume ambroxane [[Derwent Record](#)]

🔍 Country: **US** United States of America

🔍 Inventor: **Schneider, Markus**; Duisburg, Germany
Stalberg, Theo; Monheim, Germany
Gerke, Thomas; Neuss, Germany

🔍 Assignee: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**, Duesseldorf, Germany
other patents from [HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN\(HENKEL KGAA\)](#) (247990) (approx. 1,993)
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

🔍 Published / Filed: **1996-06-11** / 1994-10-17

🔍 Application Number: **US1994000318790**

🔍 IPC Code: **C07D 307/92**;

🔍 ECLA Code: **C07D307/92D**;

🔍 U.S. Class: **Current: 549/299; 562/467;**
Original: 549/299; 562/467;

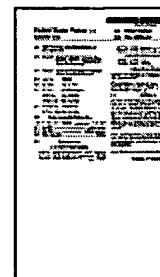
🔍 Field of Search: **549/299**

🔍 Priority Number: **1992-04-16 DE1992004212731**

🔍 Abstract: A process for the production of sclareolide comprising the steps of: (1) providing an aqueous composition comprised of: (a) water; (b) sclareol, abienol, or a mixture of sclareol and abienol, (c) an effective amount of a ruthenium catalyst; and, (d) an emulsifying agent; (2) forming an aqueous alkaline composition by adding an alkali metal hydroxide to said aqueous composition; (3) reacting said aqueous alkaline composition with an oxidizing agent to form a crude product; and either: (4) further reacting said crude product with base to form the salt of 8.alpha.-hydroxy-11-carboxyl-12, 13, 14, 15, 16-pentanorlabdane and; (5) reacting said salt with acid to form sclareolide; or: (4) heating said crude product to form sclareolide.

🔍 Attorney, Agent or Firm: **Jaeschke, Wayne C. ; Drach, John E. ; Millson, Jr., Henry E. ;**

🔍 Primary / Assistant Examiners: **Evans, Joseph E.;**



BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07D 307/92	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/21174 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1993 (28.10.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00874 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. April 1993 (08.04.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 12 731.9 16. April 1992 (16.04.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN- KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHNEIDER, Markus [DE/DE]; Sonnenwall 10, D-4100 Duisburg 1 (DE). STALBERG, Theo [DE/DE]; Robert-Koch-Straße 43, D-4019 Monheim (DE). GERKE, Thomas [DE/DE]; Im Melchersfeld 6, D-4040 Neuss (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SCLAREOLIDE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCLAREOLID (57) Abstract <p>Sclareolide, an important preliminary product for the production of the perfume ambroxane, is accessible in large quantities with short reaction times by the reaction of sclareol and/or abienol in an aqueous medium and in the absence of an organic solvent with a 10.5 to 25-fold molar quantity of an oxidising agent in the presence of a ruthenium catalyst and an emulsifier to form a raw product and either (i) its conversion in the presence of a base into the salt of 8α-hydroxy-11-carboxy-12,13,14,15,16-pentanorlabdan and its further cyclizing in an acid medium, or (ii) is subsequent reaction at increased temperature and subsequent distillation, whereby the post-reaction may also, if desired, take place <i>in situ</i> during distillation.</p> (57) Zusammenfassung <p>Durch Umsetzung von Sclareol und/oder Abienol in wässrigem Milieu und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels mit der 10,5- bis 25-fachen molaren Menge eines Oxidationsmittels in Gegenwart eines Ruthenium-Katalysators und eines Emulgators zu einem Rohprodukt und entweder (i) dessen Überführung in Gegenwart einer Base in das Salz von 8α-Hydroxy-11-carboxy-12,13,14,15,16-pentanorlabdan und dessen weitere Cyclisierung in saurem Medium oder (ii) dessen Nachreaktion bei erhöhter Temperatur und anschließende Destillation, wobei die Nachreaktion gewünschtenfalls auch im Zuge der Destillation <i>in situ</i> erfolgen kann, ist Sclareolid, eine wichtige Vorstufe zur Herstellung des Riechstoffs Ambroxan, bei verkürzten Reaktionszeiten in hohen Ausbeuten zugänglich.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich
 AU Australien
 BB Barbados
 BE Belgien
 BF Burkina Faso
 BG Bulgarien
 BJ Benin
 BR Brasilien
 CA Kanada
 CF Zentrale Afrikanische Republik
 CG Kongo
 CH Schweiz
 CI Côte d'Ivoire
 CM Kamerun
 CS Tschechoslowakei
 CZ Tschechischen Republik
 DE Deutschland
 DK Dänemark
 ES Spanien
 FI Finnland

FR Frankreich
 GA Gabon
 GB Vereinigtes Königreich
 GN Guinea
 GR Griechenland
 HU Ungarn
 IE Irland
 IT Italien
 JP Japan
 KP Demokratische Volksrepublik Korea
 KR Republik Korea
 KZ Kasachstan
 LJ Liechtenstein
 LK Sri Lanka
 LU Luxemburg
 MC Monaco
 MG Madagaskar
 ML Mali
 MN Mongolei

MR Mauritien
 MW Malawi
 NL Niederlande
 NO Norwegen
 NZ Neuseeland
 PL Polen
 PT Portugal
 RO Rumänien
 RU Russische Föderation
 SD Sudan
 SE Schweden
 SK Slowakischen Republik
 SN Senegal
 SU Soviet Union
 TD Tschad
 TG Togo
 UA Ukraine
 US Vereinigte Staaten von Amerika
 VN Vietnam

"Verfahren zur Herstellung von Sclareolid"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sclareolid aus Sclareol und/oder Abienol.

Für die im folgenden verwendeten Trivialnamen sowie abkürzenden Stoffbezeichnungen in Verbindung mit der in runden Klammern nachgestellten Ziffer wird zur näheren Erläuterung auf den Beispielteil verwiesen, aus dem der zugehörige IUPAC-Name sowie die entsprechende Strukturformel entnommen werden können.

Ambroxan (7) ist ein wertvoller Ambrarriechstoff, der in einer Stoffwechselausscheidung des Pottwals enthalten ist (vergleiche Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 20, Seite 283, Weinheim 1981). Die zunehmende Nachfrage nach Ambroxan hat bei begrenzten natürlichen Ressourcen in den letzten Jahren zur Entwicklung von Verfahren geführt, durch die Ambroxan aus preiswerten Rohstoffen synthetisch zugänglich ist. Dabei hat sich insbesondere Sclareolid (6) als wichtige Ambroxan-Vorstufe herausgestellt, so daß das Interesse vieler Arbeitsgruppen der Entwicklung von Verfahren gegolten hat, durch die Sclareolid aus natürlichen Rohstoffen, insbesondere Sclareol (1), synthetisch zugänglich wird.

Gemäß US 30 50 532 läßt sich Sclareol zunächst mit Kaliumpermanganat unter alkalischen Reaktionsbedingungen zum Hydroxyketon (3) oxidieren, das ohne weitere Isolierung mit Eisessig in den Enolethern (4) umgewandelt wird. Dieser wird anschließend entweder mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure

...

oxidiert. Das erhaltene Oxidationsprodukt wird verseift und dann zum Sclareolid (6) cyclisiert. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß zur Oxidation mit Kaliumpermanganat gearbeitet wird, das ökologisch bedenklich bzw. giftig ist. Darüber hinaus läßt sich das daraus entstehende MnO_2 (Braunstein) bei der Aufarbeitung nur sehr mühsam abfiltrieren.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 39 42 358 ist schließlich ein Verfahren bekannt, bei dem Sclareol zunächst mit Hypochloritsalzen in Gegenwart von Rutheniumsalzen oxidativ zum Hydroxyketon (3) und/oder zum Enolether (4) abgebaut, das so erhaltene und isolierte Zwischenprodukt mit Persäuren und/oder Persäuresalzen oxidiert und nach Verseifung und saurem Ringschluß in Sclareolid überführt wird. Sclareolid ist nach diesem Verfahren in einer Ausbeute von ca. 65% - bezogen auf Sclareol - zugänglich.

Wegen der Schlüsselstellung des Ambroxans auf dem Gebiet der Riechstoffe besteht daher ein genereller Bedarf, verbesserte synthetische Zugangsmöglichkeiten zu entwickeln. Dieser Bedarf erstreckt sich insbesondere auf Verfahrensverbesserungen einzelner Teilschritte sowie die Entwicklung alternativer Zugangsmöglichkeiten zur Herstellung von wichtigen Zwischen- bzw. Vorprodukten des Ambroxans. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, ausgehend von Sclareol und strukturell nahe verwandten Verbindungen einen verbesserten Zugang zum Sclareolid zu eröffnen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Sclareol (1) und/oder Abienol (2) in wäbrigem Medium und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels mit der 10,5- bis 25-fachen molaren Menge eines Oxidationsmittels in Gegenwart eines Ruthenium-Katalysators und eines Emulgators zunächst zu einem Rohprodukt umsetzt und dieses anschließend entweder in Gegenwart einer Base in das Salz von 8 α -Hydroxy-11-carboxy-12,13,14,15,16-pentanorlabdan, im folgenden als Hydroxysäure (5) bezeichnet, überführt und dieses in saurem Medium weiter zu Sclareolid cyclisiert

...

oder einer Nachreaktion bei erhöhter Temperatur unterwirft und anschließend destilliert, wobei die Nachreaktion gewünschtenfalls auch im Zuge der Destillation in situ erfolgen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Sclareolid, indem man Sclareol und/oder Abienol in wäbrigem Medium und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels mit der 10,5- bis 25-fachen molaren Menge - bezogen auf Sclareol und/oder Abienol - eines Oxidationsmittels in Gegenwart eines Ruthenium-Katalysators und eines Emulgators zu einem Rohprodukt umsetzt und dieses entweder

(i) in Gegenwart einer Base in das Salz von 8 α -Hydroxy-11-carboxy-12,13,14,15,16-pentanorlabdan überführt und dieses weiter in saurem Medium zu Sclareolid cyclisiert oder

(ii) einer Nachreaktion bei erhöhter Temperatur unterwirft und anschließend destilliert, wobei die Nachreaktion gewünschtenfalls auch im Zuge der Destillation in situ erfolgen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß nur ein einziger Oxidationsschritt benötigt wird und Sclareol in hoher Ausbeute zugänglich ist. Darüber hinaus erfolgt die Oxidationsstufe im Vergleich zum zitierten Stand der Technik in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels. Schließlich stellt die Ausführungsform (ii) eine weitere vorteilhafte Form der Verfahrensführung dar, bei der bestimmte Verarbeitungsschritte der Ausführungsform (i) entfallen können.

Das Oxidationsmittel wird in 10,5- bis 25-fachem molarem Überschuß - bezogen auf Sclareol und/oder Abienol - eingesetzt. Ein 12- bis 16-facher Überschuß ist dabei besonders bevorzugt. Als Oxidationsmittel eignen sich z.B. Persäuren, Wasserstoffperoxid oder Alkali- bzw.

...

Erdalkalihypochlorite. Als besonders günstig hat sich die Verwendung von Oxidationsmittel in Form wäßriger Lösungen erwiesen. Ein besonders gut geeignetes Oxidationsmittel ist Natriumhypochlorit.

Die Art des Emulgators unterliegt an sich keinen besonderen Beschränkungen, jedoch haben sich nichtionische Tenside und insbesondere Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fett- bzw. Oxoalkohole als besonders günstig erwiesen. Von besonderem Vorteil ist es dabei, ein Anlagerungsprodukt von 20 Mol Ethylenoxid an handelsüblichen Talgalkohol einzusetzen.

Im Zusammenhang mit einer angestrebten Verkürzung der Reaktionszeit hat es sich herausgestellt, das Reaktionsgemisch, das in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegt, vor der eigentlichen Reaktion Bedingungen auszusetzen, die die Ausbildung einer möglichst feinteiligen Dispersion begünstigen. Dazu kommen beispielsweise die Anwendung von Ultraschall, die Verwendung eines Hochgeschwindigkeits-Scherrührwerks oder eines Homogenisators, z.B. vom Typ Supratron oder Cavitron in betracht.

Das Verfahren wird bei Temperaturen von 15 bis 70 °C durchgeführt, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C.

Der Ruthenium-Katalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 5 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 mol-% - bezogen auf Sclareol und/oder Abienol - eingesetzt. Es eignet sich sowohl elementares Ruthenium, das entweder in Form eines Pulvers oder auf einem festen Träger, z.B. Aktivkohle oder Aluminiumoxid, eingesetzt werden kann; desweiteren eignen sich Ruthenium-IV-oxidhydrat ($\text{RuO}_2 \times n \text{H}_2\text{O}$) sowie Rutheniumsalze. Als besonders gut geeignet hat sich Rutheniumtrichlorid (RuCl_3) erwiesen.

...

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel folgendermaßen durchgeführt: Man legt Sclareol und/oder Abienol sowie den Emulgator in Wasser vor, stellt gewünschtenfalls durch Zugabe von Alkalihydroxid alkalisch und gibt den Ruthenium-Katalysator zu. Anschließend dosiert man das Oxidationsmittel zu. Dabei wird ein Rohproduktgemisch erhalten, das überwiegend Sclareolid sowie Nebenprodukte enthält. Die weitere Verarbeitung dieses Rohproduktgemisches erfolgt nach einer der folgenden Varianten:

- (i) Die Nebenprodukte werden nach dem weiteren Zusatz einer Base und Erhitzen in das entsprechende Salz der Hydroxysäure (5) überführt; bei diesem Prozeß wird auch Sclareolid durch Ringöffnung in die Hydroxysäure (5) überführt. In einem abschließenden Schritt wird dann die aus dem Salz durch Ansäuern entstandene Hydroxysäure (5) in bekannter Weise durch Wasserabspaltung zu Sclareolid cyclisiert.
- (ii) Das bei der Oxidation erhaltene Rohprodukt wird unter speziellen Bedingungen erhitzt, so daß die erwähnten Nebenprodukte ohne zusätzliche Verarbeitungsschritte in Sclareolid umgewandelt werden. Das kann z.B. dadurch geschehen, daß man das Rohprodukt zunächst für ca. 3 Stunden bei Temperaturen um 120 °C erhitzt; anschließend wird dann Sclareolid unter schonenden Bedingungen, beispielsweise mittels eines Dünnschichtverdampfers, abdestilliert. Es kann andererseits in situ dadurch geschehen, daß man das Rohprodukt bei Temperaturen destilliert, die einerseits hoch genug sind, um eine Umwandlung der Nebenprodukte in Sclareolid zu bewirken, und die andererseits schonend genug sind, um eine Zersetzung des Sclareolids weitgehend zu vermeiden. Dies läßt sich etwa durch Destillation bei ca. 140 ° im Hochvakuum erreichen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

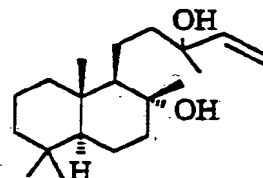
...

Beispiele

1. Trivialnamen / Abkürzende Bezeichnungen

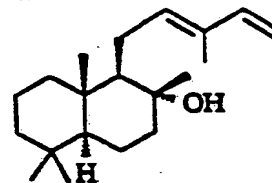
Sclareol (1):

8 α ,13-Dihydroxy-14,15-didehydro-labdan



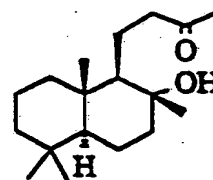
Abienol (2):

8 α -Hydroxy-12,13-didehydro-14,15-didehydro-labdan [bezüglich der Doppelbindung zwischen den Atomen C-12 und C-13 kann Z- oder E-Konfiguration vorliegen]



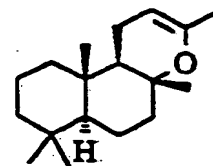
Hydroxyketon (3):

8 α -Hydroxy-13-oxido-15,16-dinorlabdan



Enolether (4):

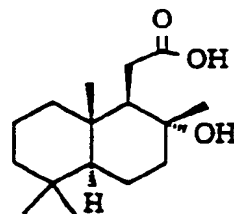
8 α ,13-Oxido-12,13-dehydro-15,16-dinorlabdan



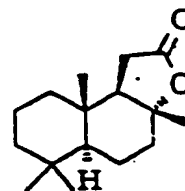
...

Hydroxysäure (5):

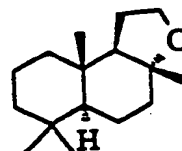
8 α -Hydroxy-11-carboxy-12,13,14,15,16-pentanorlabdan

**Sclareolid (6):**

8 α ,12-Oxido-12-oxo-13,14,15,16-tetranorlabdan

**Ambroxan (7):**

8 α ,12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan

**2. Herstellbeispiele**

Im folgenden sind alle %-Angaben - außer Ausbeuten - als Gew.-% zu verstehen.

Die Beispiele 1 und 2 dienen der Verdeutlichung der Variante (i) [Oxidation von Sclareol zu Roh-Sclareolid, anschließende Überführung der darin enthaltenen Nebenprodukte in die Hydroxysäure und anschließende Cyclisierung der Hydroxysäure zu Sclareolid], wobei Beispiel 2 die Vorteile beim Einsatz einer möglichst feinteiligen Dispersion zeigt.

...

Beispiel 3 dient der Verdeutlichung der Variante (ii) [Oxidation von Sclareol zu Roh-Sclareolid und dessen Nachreaktion in situ im Zuge der sich anschließenden Destillation].

Beispiel 1

(I) 62 g Sclareol und 1,9 g eines Anlagerungsproduktes von 20 Mol Ethylenoxid an Talgfettalkohol ("Dehydol TA 20"; Fa. Henkel/Düsseldorf) wurden in 350 ml Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Man ließ die Dispersion auf 35-40 °C abkühlen, und setzte der Dispersion 0,83 g Rutheniumtrichlorid (25%-ige Lösung; Fa. Degussa) und 112,5 g einer 50%-igen wäßrigen KOH-Lösung zu. Anschließend dosierte man innerhalb von 3 Stunden unter Rühren 1862,5 g einer 13%-igen wäßrigen Natriumhypochloritlösung zu. Nach vollständiger NaOCl-Zugabe wurde über Nacht gerührt, wobei sich der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abkühlte.

(II) Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit 150 ml 40%-iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1-2 eingestellt und die wäßrige Phase abgetrennt. Der organische Rückstand wurde in 600 ml Toluol aufgenommen und 2-mal mit 250 ml Wasser gewaschen.

(III) Anschließend wurden der organischen Lösung 27,5 g einer 50%-igen NaOH-Lösung und 2,8 g Tetrabutylammoniumchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Stunden bei 60-65 °C gerührt.

Der Ansatz wurde mit 500 ml Wasser verdünnt, auf 70 °C erhitzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit 40%-iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und mit 300 ml Toluol extrahiert.

(IV) Die toluolische Lösung wurde 4-5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man Sclareolid in einer Ausbeute von 72,6% der Theorie.

...

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei als Emulgator 4 g eines Anlagerungsproduktes von 20 Mol Ethylenoxid an Sorbitanmonooleat ("Disponil SMO 120"; Fa. Henkel/Düsseldorf) und 1,5 g Dehydol TA 20 (siehe Beispiel 1) eingesetzt wurden. Die entstandene Dispersion wurde anschließend durch ein Cavitron geführt, wodurch die Reaktionszeit auf 5 Stunden verkürzt wurde. Dabei wurde Sclareolid in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei die Schritte (III) und (IV) ausgelassen wurden. In Schritt (II) wurde stattdessen nach dem Ansäuern und der Phasentrennung der organische Rückstand nicht in Toluol aufgenommen, sondern direkt bei 150 °C im Hochvakuum (0,01 mbar) destilliert. Dabei wurde Sclareolid in einer Ausbeute von 78 % der Theorie erhalten.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Sclareolid, dadurch gekennzeichnet, daß man Sclareol und/oder Abienol in wäßrigem Medium und in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels mit der 10,5- bis 25-fachen molaren Menge - bezogen auf Sclareol und/oder Abienol - eines Oxidationsmittels in Gegenwart eines Ruthenium-Katalysators und eines Emulgators zu einem Rohprodukt umsetzt und dieses entweder
 - (i) in Gegenwart einer Base in das Salz von 8 α -Hydroxy-11-carboxy-12,13,14,15,16-pentanorlabdan überführt und dieses in saurem Medium weiter zu Sclareolid cyclisiert oder
 - (ii) einer Nachreaktion bei erhöhter Temperatur unterwirft und anschließend destilliert, wobei die Nachreaktion gewünschtenfalls auch im Zuge der Destillation in situ erfolgen kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Oxidationsmittel Natriumhypochlorit einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Emulgator ein nicht-ionisches Tensid einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man die Oxidation bei einer Temperatur von 15 bis 70 °C durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man den Ruthenium-Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 5 mol-% - bezogen auf Sclareol und/oder Abienol - einsetzt.

....

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man als Rutheniumkatalysator RuCl_3 einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man die Oxidation in einer möglichst feinteiligen Dispersion durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C07D307/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3 050 532 (JOSEPH N. SCHUMACHER ET. AL.) 21 August 1962 (cited in the application) *completely*	1-7
A	DE, A, 3 942 358 (HENKEL) 27 June 1991 (cited in the application) *completely*	1-7
P,X	FR, A, 2 676 229 (ROURE S.A.) 13 November 1992 *completely*	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July 1993 (30.07.93)

Date of mailing of the international search report
9 August 1993 (09.08.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300874
SA 72818

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

30/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3050532		None	
DE-A-3942358	27-06-91	WO-A- 9109852 EP-A- 0506776	11-07-91 07-10-92
FR-A-2676229	13-11-92	None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.Kl. 5 C07D307/92

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C07D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US,A,3 050 532 (JOSEPH N. SCHUMACHER ET. AL.) 21. August 1962 in der Anmeldung erwähnt *Insgesamt*	1-7
A	DE,A,3 942 358 (HENKEL) 27. Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt *Insgesamt*	1-7
P,X	FR,A,2 676 229 (ROURE S.A.) 13. November 1992 *Insgesamt*	1-7

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30. JULI 1993	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts - 9. 08. 93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Beamteten LUYTEN H.W.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300874
SA 72818

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3050532		Keine	
DE-A-3942358	27-06-91	WO-A- 9109852 EP-A- 0506776	11-07-91 07-10-92
FR-A-2676229	13-11-92	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)